

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202157

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 14/09	NDE	8215-4 J		

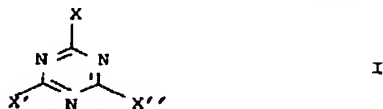
審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-183375	(71)出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシュェストラーセ 38
(22)出願日	平成4年(1992)7月10日	(72)発明者	ユルゲン ヴァイザー ドイツ連邦共和国 シュリースハイム エ ーデルシュタインシュトラーセ 10
(31)優先権主張番号	P 4 1 2 3 0 5 0 . 7	(72)発明者	ヴォルフガング ロイター ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アム プフェルヒェルハング 16
(32)優先日	1991年7月12日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メラミン・ホルムアルデヒド重縮合生成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 主成分として、(A) 大体において(a) メラミン30～99モル%および(b) 一般式I



[X、X' およびX'' は-NH₂、-NHR、-NR
R' ; RおよびR' はヒドロキシ-C₂~C₄-アルキル
-、ヒドロキシ-C₂~C₄-アルキル- (オキサ-C₂
~C₄-アルキル)、アミノ-C₂~C₁₂-アルキル;
n=1~5] の置換メラミンまたはその混合物1~70
モル%からなる混合物90~99.9モル%、および
(B) (置換) フェノール2、3個のフェノール基で置
換されたC₁~C₄-アルカン等を含有する混合物と、ホ
ルムアルデヒドとの縮合によって得られ、その際メラミ
ン対ホルムアルデヒドのモル比が1:1.15~1:
4.5の範囲内にあるメラミン・ホルムアルデヒド縮合
生成物。

【効果】 改善された加水分解安定性および減少したホ

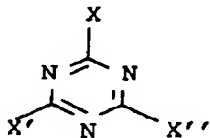
ルムアルデヒド放出性を有し、すぐれたフォームおよび
繊維等の成形体の製造に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分として、

(A) 大体において(a) メラミン30～99モル%および(b) 一般式I

【化1】



I

【式中X、X' およびX'' は、-NH₂、-NHR および-NRR' からなる群から選択され、X、X' およびX'' は同時に-NH₂ではなく、RおよびR' はヒドロキシ-C₂～C₁₀-アルキル、ヒドロキシ-C₂～C₄-アルキル（オキサ-C₂～C₄-アルキル）。(n=1～5) およびアミノ-C₂～C₁₂-アルキルからなる群から選択される】で示される置換メラミンまたはメラミンIの混合物1～70モル%からなる混合物 90～99.9モル%および

(B) 非置換のフェノール、またはC₁～C₉-アルキルおよびヒドロキシからなる群から選択される基で置換されたフェノール、2個または3個のフェノール基で置換されたC₁～C₄-アルカン、ジ（ヒドロキシフェニル）スルホンまたはこれらフェノールの混合物 0.1～10モル%（(A) および(B) に対して）を含有する混合物と、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供給化合物との縮合によって得られ、その際メラミン対ホルムアルデヒドのモル比は1:1.15～1:4.5の範囲内にある縮合生成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、縮合生成物からなる変性メラミン・ホルムアルデヒド樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】ドイツ連邦共和国特許第2020481号明細書には、メラミンまたはメラミンと尿素からなる混合物、ホルムアルデヒドおよびフェノール5～20モル%から構成されているアミノプラスト系木材用接着剤が記載されている。

【0003】さらに、ドイツ連邦共和国特許出願公開（DE-A）第2915457号、同第2364091号、ヨーロッパ特許出願公開（EP-A）第221330号および同第408947号からは、メラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂中のメラミンが全部または部分的に、ヒドロキシアルキル置換メラミンまたはヒドロキシアルキル・オキサ・アルキル置換メラミンのような置換メラミンによって置換されているメラミン・ホルムアルデヒド縮合樹脂は公知である。

【0004】従来公知のメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の欠点は、不所望に多量のホルムアルデヒドの放出と

結合しているその不十分な加水分解安定性である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、硬化した形で上記の欠点を有しないメラミン・ホルムアルデヒド縮合生成物を提供することであった。

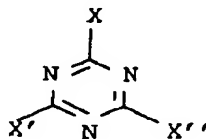
【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば、主成分として

(A) 大体において(a) メラミン 30～99モル%および(b) 一般式I

【0007】

【化2】



I

【0008】【式中X、X' およびX'' は、-NH₂、-NHR および-NRR' からなる群から選択され、X、X' およびX'' は同時に-NH₂ではなく、RおよびR' はヒドロキシ-C₂～C₄-アルキル、ヒドロキシ-C₂～C₄-アルキル（オキサ-C₂～C₄-アルキル）。(n=1～5) およびアミノ-C₂～C₁₂-アルキルからなる群から選択される】で示される置換メラミンまたはメラミンIの混合物1～70モル%からなる混合物 90～99.9モル%および

(B) 非置換のフェノール、またはC₁～C₉-アルキルおよびヒドロキシからなる群から選択される基で置換されたフェノール、2個または3個のフェノール基で置換されたC₁～C₄-アルカン、ジ（ヒドロキシフェノール）スルホンまたはこれらフェノールの混合物 0.1～10モル%（(A) および(B) に対して）を含有する混合物と、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供給化合物との縮合によって得られ、その際メラミン対ホルムアルデヒドのモル比は1:1.15～1:4.5の範囲内にある縮合生成物によって解決される。

【0009】さらに、これら縮合生成物の製造方法、該縮合生成物を繊維および発泡体、ならびに該縮合生成物から得られる成形体を製造するために使用することも本発明の範囲内である。

【0010】本発明によるメラミン樹脂は、モノマー構成単位(A)として、大体においてメラミン30～99モル%、望ましくは50～99モル%、とくに望ましくは85～95モル%と、置換メラミンIまたは置換メラミンIの混合物1～70モル%、望ましくは1～50モル%、とくに望ましくは5～15モル%からなる混合物90～99.9モル%を含有する。

【0011】もう1つのモノマー構成単位(B)としてメラミン樹脂は、フェノールまたはフェノールの混合物を、モノマー構成単位(A)および(B)の全モル数に

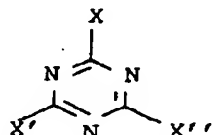
対して0.1~10モル%含有する。

【0012】本発明による縮合生成物は、成分(A)および(B)とホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供給化合物との反応によって得られ、その際メラミン対ホルムアルデヒドのモル比は1:1.15~1:4.5、望ましくは1:1.8~1:3.0の範囲内にある。

【0013】一般式I

【0014】

【化3】



I

【0015】で示される置換メラミンとしては、X、X' およびX'' が-NH₂、-NHR および-NRR' からなる群から選択されるものであり、その場合X、X' およびX'' は同時には-NH₂ではなく、R およびR' はヒドロキシ-C₂~C₁₀-アルキル、ヒドロキシ-C₂~C₄-アルキル-（オキサ-C₂~C₄-アルキル）_n、（n=1~5）およびアミノ-C₂~C₁₂-アルキルからなる群から選択されるようなものが挙げられる。

【0016】ヒドロキシ-C₂~C₁₀-アルキル基としては、望ましくは2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシ-n-プロピル、2-ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシ-n-ブチル、5-ヒドロキシ-n-ペンチル、6-ヒドロキシ-n-ヘキシル、3-ヒドロキシ-xy-2、2-ジメチルプロピルのようなヒドロキシ-C₂~C₆-アルキル、望ましくは2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシ-n-プロピル、2-ヒドロキシイソプロピルおよび4-ヒドロキシ-n-ブチルのようなヒドロキシ-C₂~C₄-アルキル、とくに望ましくは2-ヒドロキシエチルおよび2-ヒドロキシイソプロピルが選択される。

【0017】ヒドロキシ-C₂~C₄-アルキル-（オキサ-C₂~C₄-アルキル）_n基としては、望ましくはn=1~4であるようなもの、とくに望ましくはn=1または2であるようなもの、たとえば5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチル、5-ヒドロキシ-3-オキサ-2,5-ジメチル-ペンチル、5-ヒドロキシ-3-オキサ-1,4-ジメチル-ペンチル、5-ヒドロキシ-3-オキサ-1,2,4,5-テトラメチル-ペンチル、8-ヒドロキシ-3,6-ジオキサ-オクチルが選択される。

【0018】アミノ-C₂~C₁₂-アルキル基としては、望ましくは2-アミノエチル、3-アミノプロピル、4-アミノブチル、5-アミノペンチル、6-アミノヘキシル、7-アミノヘプチルならびに8-アミノオ

クチルのようなアミノ-C₂~C₆-アルキル基、とくに望ましくは2-アミノエチルおよび6-アミノヘキシル、極めて望ましくは6-アミノヘキシルが挙げられる。

【0019】本発明にとくに適当な置換メラミンは次の化合物である：2-ヒドロキシエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ-（2-ヒドロキシエチルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス-（2-ヒドロキシエチルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2-ヒドロキシイソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジンのような2-ヒドロキシエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2-（2-ヒドロキシイソプロピルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ-（2-ヒドロキシイソプロピルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス-（2-ヒドロキシイソプロピルアミノ）-1,3,5-トリアジンのような2-ヒドロキシイソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジンのような5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ-1,3,5-トリアジンならびに2-（6-アミノヘキシルアミノ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4-ジ-（6-アミノヘキシルアミノ）-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス-（6-アミノヘキシルアミノ）-1,3,5-トリアジンのような6-アミノヘキシルアミノ-1,3,5-トリアジンまたはこれら化合物の混合物、たとえば2-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン10モル%、2,4-ジ-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン50モル%および2,4,6-トリス-（5-ヒドロキシ-3-オキサ-ペンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン40モル%からなる混合物。

【0020】フェノールBとしては、1個または2個のヒドロキシ基を含有するフェノール、たとえば非置換のフェノールまたはC₁~C₉-アルキルおよびヒドロキシからなる群から選択された基で置換されたフェノール、ならびに2個または3個のフェノール基で置換されたC₁~C₄-アルカン、ジ（ヒドロキシフェニル）スルホンまたはこれらフェノールの混合物が適当である。

【0021】望ましいフェノールとしては、フェノール、4-メチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、4-n-ノニルフェノール、ブレンツカテキン、レゾルシン、ヒドロキノン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、

とくに望ましくはフェノール、レゾルシンまたは2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが挙げられる。

【0022】ホルムアルデヒドはたいいていたとえば40～50重量%の濃度を有する水溶液としてまたは(A)および(B)の反応の際にホルムアルデヒドを供給する化合物の形で、たとえばバラホルムアルデヒド、1, 3, 5-トリオキサンまたは1, 3, 5, 7-テトラオクソカンのような固形のオリゴマーまたはポリマーのホルムアルデヒドとして使用される。

【0023】繊維の製造のためには、有利には置換メラミン1～50モル%、とくに5～15モル%、殊に7～12モル%ならびに上記のフェノールまたはその混合物0.1～9.5モル%、望ましくは1～5モル%が使用される。

【0024】発泡体の製造のためには、有利には、置換メラミンまたは置換メラミンの混合物0.5～20モル%、とくに1～10モル%、殊に1.5～5モル%ならびに上記のフェノールまたはその混合物0.1～5モル%、望ましくは1～3モル%が使用される。

【0025】脂肪の製造のためには、メラミン、置換メラミンおよびフェノールをホルムアルデヒドないしはホルムアルデヒド供給化合物と一緒に重縮合する。この場合、すべての成分を等しく開始時に装入することもできるし、少量宛および順次に反応させ、その際生成した予備縮合物にあとでさらにメラミン、置換メラミンまたはフェノールを添加することもできる。

【0026】重縮合は、通例自体公知の方法で実施される(ヨーロッパ特許出願公開(E P-A)第355760号、Houben-Weyl、第14/2巻、第357頁以降参照)。

【0027】この場合反応温度は一般に20～150℃、望ましくは40～140℃の範囲内に選択される。

【0028】反応圧は通例臨界的ではない。一般に100～500KPa、望ましくは100～300KPaの範囲内で作業する。

【0029】反応は溶媒を用いるかまたは溶媒なしで実施することができる。通例、ホルムアルデヒド水溶液を使用する場合には溶媒は添加しない。固形に結合したホルムアルデヒドを使用する場合には溶媒として通常水が選択され、その際使用量は通例、使用したモノマーの全量に対して5～40重量%、望ましくは15～25重量%の範囲内である。

【0030】さらに、重縮合は一般に7以上のpH範囲内で実施される。7.5～10.0のpH範囲が望ましく、8～10のpH範囲がとくに望ましい。

【0031】さらに、反応混合物に、アルカリ金属亜硫酸塩、たとえば二亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウム、アルカリ金属ギ酸塩、たとえばギ酸ナトリウム、アルカリ金属クエン酸塩、たとえばクエン酸ナトリウ

ム、リン酸塩、ポリリン酸塩、尿素、ジシアノジアミドまたはシアナミドのような常用の添加物を少量添加することができる。該添加物は、純単一化合物としてまたは相互の混合物として、それぞれ塊状または水溶液として、重縮合の前、間または後に添加することができる。

【0032】他の変性剤は、アミンならびにアミノアルコール、たとえばジエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンまたは2-ジエチルアミノエタノールである。

10 【0033】他の添加物としては、充てん剤、乳化剤または発泡剤が挙げられる。

【0034】充てん剤としては、たとえば繊維状または粉末状の無機補強剤、またはガラス繊維、金属粉末、金属塩またはケイ酸塩、たとえばカオリン、タルク、重晶石、石英または白亜、さらには顔料および染料を使用することができる。乳化剤としては、通例常用の非イオン、アニオン活性またはカオリン活性の、長鎖アルキル基を有する有機化合物が使用される。未硬化樹脂をフォームに加工する場合には、発泡剤としてたとえばペンタンを使用することができる。

20 【0035】重縮合は、不連続的または連続的に、たとえば押出機(ヨーロッパ特許出願公開(E P-A)第35576号参照)中で、自体公知の方法により実施することができる。

【0036】本発明による縮合生成物の硬化による成形体の製造は、普通ギ酸、硫酸のような酸または塩化アンモニウムを少量添加することによって行なわれる。

【0037】発泡材料は、まだ硬化してない縮合物、乳化剤、発泡剤および硬化剤、ならびに場合により上記のような常用の添加物を含有する水溶液または分散液を発泡させ、引き続きフォームを硬化することによって製造することができる。かかる方法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開(D E-A)第2915457号明細書に記載されている。

【0038】繊維の製造のためには、通例本発明によるメラミン樹脂を自体公知の方法で、たとえば硬化剤の添加後、回転紡糸装置中室温で紡糸し、引き続き粗繊維を加熱された雰囲気中で硬化するか、または加熱された雰囲気中で紡糸し、その際同時に溶媒として使用された水を蒸発させ、縮合物を硬化する。かかる方法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開(D E-A)第2364091号明細書に詳細に記載されている。

【0039】本発明による縮合生成物、殊にこれから製造されるフォームおよび繊維は、先行技術に比して、改善された加水分解安定性および減少したホルムアルデヒド放出によりすぐれている。本発明による繊維は、そのものとしてまたはたとえば他の天然または合成繊維との混合物の形で使用することができる。本発明による繊維は、たとえば防火性衣服製造のため、織物、絹物および不織布を製造するために使用することができる。

【0040】

【実施例】そのつどの縮合反応後に得られる本発明による樹脂成形材料に、硬化剤として35重量%のギ酸それぞれ2重量%（全重量に対して）を加え、次に30℃で500μmのノズル孔直径を有する回転紡糸装置を通して押出した。こうして得られた粗繊維を引き続き1.5時間230℃に加熱した。その際、5~50μmの直径および1~200cmの長さを有する繊維が生じた。

【0041】実施例に記載した粘度値は、円錐／平板粘度計（Epprecht Instruments + Controls 社、測定円錐“タイプD”）を用い、せん断勾配20sec⁻¹、温度20℃で測定した。

【0042】ホルムアルデヒド放出は、AATCC（American Association of Textile Chemists and Colorists）の試験法112-1978に従って測定した。

【0043】この場合、そのつど生成物の正確な秤取量（約1g）を、水50mlを含有する密閉容器内のガラス多孔質濾板上に、試料が水と直接に接触していないように配置した。その後、試料容器を20時間49±1℃の温度に加熱した。次に、そのつど約90分間室温に放冷し、容器から試料を取出し、そのつどの試料容器を振とうした。引き続き、試料溶液それぞれ1mlに、酢酸アンモニウム1.5g、氷酢酸0.03mlおよびアセチルアセトン0.02mlを含有する試薬水溶液10mlを加え、水浴中58℃で7分間加熱した。この場合、ホルムアルデヒド含量により、多かれ少かれ黄色に着色した溶液が生成し、冷却した後（約30分）分光光度計中412nmで該溶液の吸光を測定した。

【0044】測定の開始前に、光度計の零点を、盲試料（試薬溶液10ml+蒸留水1ml）を用いて調節した。

【0045】ホルムアルデヒド含量を測定するために、定義されたホルムアルデヒド含量を有し、その吸光を上記方法に従って確かめた標準溶液を用いて較正曲線を作製し、これから与えられた吸光値におけるホルムアルデヒドの濃度を確かめることができた。

【0046】加水分解安定性を調べるために、そのつど繊維約3gを水1l中で24時間還流下に加熱した。その後、繊維を乾燥器中で90℃で重量が一定になるまで乾燥した。

【0047】例 1

（a）フェノールなしのメラミン樹脂（比較例）
メラミン1262.8g（10.01モル）、5-ヒドロキシ-3-オキサーベンチルアミノ-1,3,5-トリアジン10モル%、ジ-（5-ヒドロキシ-3-オキサーベンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン50モル%およびトリス-（5-ヒドロキシ-3-オキサーベンチルアミノ）-1,3,5-トリアジン（“HOM”）40モル%からなる異性体混合物の80重量%水

溶液456.5g（1.11モル）、ジシアノジアミド86.6gおよび二亜硫酸ナトリウム70.0gを、バラホルムアルデヒド553.1gおよび2-ジエチルアミノ-エタノール5.0gおよび40重量%のホルムアルデヒド水溶液896.3gと混合し、連続的に押出機（Werner & Pfleiderer 社、ZHS130）中で温度120℃で粘度500Pa・secに縮合した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で次の値が得られた：

ホルムアルデヒド放出： 2500ppm

加水分解による重量減量： 60重量%

（b）フェノール50モル%を有するメラミン樹脂
メラミン1286.5g（10.20モル）、HOMの80重量%水溶液486g（1.18モル）、ジシアノジアミド93.8g、二亜硫酸ナトリウム75.3gおよびフェノール56.5g（0.60モル）を、バラホルムアルデヒド600.4g、2-ジエチルアミノ-エタノール5.3gおよびホルムアルデヒドの40重量%水溶液967.2gと一緒に混合した。次に、反応混合物を、500Pa・secの粘度を有するまで還流下に加熱した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で次の値が得られた：

ホルムアルデヒド放出： 1700ppm

加水分解による重量減量： 30重量%

例 2

（a）フェノールなしのメラミン樹脂（比較）
メラミン1362.2g（10.81モル）、HOMの80重量%水溶液486.0g（1.18モル）、ジシアノジアミド93.8gおよび二亜硫酸ナトリウム37.7gを、バラホルムアルデヒド603.4g、2-ジエチルアミノエタノール5.3gおよびホルムアルデヒドの40重量%の水溶液と混合した。次いで、反応混合物を、500Pa・secの粘度を有するまで還流下に加熱した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で次の値が得られた：

ホルムアルデヒド放出： 2380ppm

加水分解による重量減量： 56重量%

（b）フェノール10モル%を有するメラミン樹脂
メラミン1292.8g（10.26モル）、HOMの80重量%水溶液407.4g（0.99モル）、ジシアノジアミド98.0g、二亜硫酸ナトリウム35.8gおよびフェノール107.3g（1.14モル）を、バラホルムアルデヒド554.5g、2-ジエチルアミノ-エタノール5.0gおよびホルムアルデヒドの40重量%水溶液956.5gと一緒に混合した。次に、反応混合物を、500Pa・secの粘度を有するまで還流下に加熱した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で、次の値が得られた：

ホルムアルデヒド放出： 1160ppm

加水分解による重量減量： 28重量%

例 3

(a) フェノールなしのメラミン樹脂(比較)
メラミン1769g(14.03モル)およびHOMの80重量%水溶液618g(1.50モル)を、パラホルムアルデヒド557.7g、2-ジエチルアミノエタノール6.9gおよびホルムアルデヒドの40重量%水溶液1063gと混合した。次に、反応混合物を、500Pa・secの粘度を有するまで、還流下に加熱した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で次の値が得られた:

ホルムアルデヒド放出: 675ppm
加水分解による重量減量: 14重量%

* (b) フェノール3モル%を有するメラミン樹脂
メラミン1791.7g(14.22モル)およびHOMの80重量%水溶液626.1g(1.52モル)およびフェノール44.6g(0.47モル)を、パラホルムアルデヒド557.9g、2-ジエチルアミノエタノール7.0gおよびホルムアルデヒドの40重量%水溶液1093.9gと一緒に混合した。次に、反応混合物を、500Pa・secの粘度を有するまで、還流下に加熱した。ホルムアルデヒド放出および重量減量の測定で次の値が得られた:

10 ホルムアルデヒド放出: 430ppm
* 加水分解による重量減量: 10重量%

フロントページの続き

(72)発明者 ロルフ フィケンチャー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン フォン-シュテファン-シュトラ
ーセ 27
(72)発明者 ヴォルフガング ファート
ドイツ連邦共和国 ヒルシュベルク エリ
ザベート-クルマン-シュトラーセ 3

(72)発明者 ハインツ ベルブナー
ドイツ連邦共和国 メールレンバッハ イ
ム クリンゲンアッカー 9
(72)発明者 ハンス ディーター ツェットラー
ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット
ビュッケルハウベ 23
(72)発明者 ハインツ フェールカー
ドイツ連邦共和国 リムブルガーホーフ
ヴォークシュトラーセ 37

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202157

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C08G 14/09

(21)Application number : 04-183375

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 10.07.1992

(72)Inventor : WEISER JUERGEN
REUTER WOLFGANG
FIKENTSCHER ROLF
FATH WOLFGANG
BERBNER HEINZ
ZETTLER HANS D
VOELKER HEINZ

(30)Priority

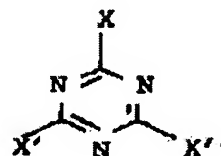
Priority number : 91 4123050 Priority date : 12.07.1991 Priority country : DE

(54) MELAMINE-FORMALDEHYDE POLYCONDENSATION PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a product which is prepared by the condensation of a specified mixture of melamine, etc., and a specified ratio of formaldehyde, etc., and reduced in the release of formaldehyde, has good hydrolysis stability, and is useful for moldings such as foams and fibers and other articles.

CONSTITUTION: The objective product is prepared by mixing, as main components, 90-99.9% of a mixture comprising (A) (i) 30-99 (mole) % of melamine and (ii) 1-70% of a substituted melamine of the formula [wherein, X, X', and X'' are -NH₂, -NHR, -NRR' (wherein R, R' are each a hydroxy-2-10C- alkyl, etc.)], or its mixture and (B) 1-10% of a mixture of a (substituted) phenol, a 1-4C



alkane substituted with two or three phenol radicals, etc., and condensing formaldehyde or a formaldehyde supplying compound in a mole ratio of 1/1.15-1/4.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

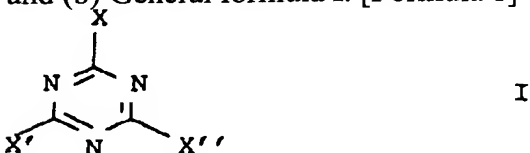
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] as a principal component -- (A) generally -- alike -- setting -- (a) 30-99 mol % of melamines, and (b) General formula I. [Formula 1]



The inside X of [formula, X', and X " are chosen from the group which consists of -NH₂, -NHR, and -NRR'. For X, X', and X", R [not -NH₂ but] and R' is hydroxy simultaneously. - C₂ - a C₁₀-alkyl, mixture which consists of hydroxy-C₂ - C₄-alkyl (OKISA-C₂ - C₄-alkyl) (n=1-5) n and 1-70 mol % of amino-mixture of the substitution melamine shown by] chosen from the group which consists of C₂ - a C₁₂-alkyl, or Melamine I 90-99.9-mol % and (B) An unsubstituted phenol, or C₁ - a C₉-alkyl, and hydroxy one -- a shell -- the phenol replaced by the basis chosen from a group -- C₁ replaced by two pieces or three phenolic groups - a C₄-alkane, a II (hydroxyphenyl) sulfone, or mixture of these phenols Mixture containing 0.1-10-mol % (as opposed to (A) and (B)), It is the condensation product which is obtained according to condensation with formaldehyde or a formaldehyde supply compound, and the mole ratio of melamine pair formaldehyde has within the limits of 1:1.15 to 1:4.5 in that case.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the denaturation melamine formaldehyde resin which consists of a condensation product.

[0002]

[Description of the Prior Art] The adhesives for amino-plast system wood which consist of mixture [which becomes the Federal Republic of Germany patent No. 2020481 specification from a melamine or a melamine, and a urea], formaldehyde, and 5-20 mol % of phenols are indicated.

[0003] Furthermore, all or the melamine formaldehyde condensation resin partially replaced by substitution melamine like a hydroxyalkyl substitution melamine or a hydroxyalkyl OKISA alkylation melamine has a well-known melamine in the melamine formaldehyde condensation resin from the Federal Republic of Germany patent application public presentation (DE-A) No. 2915457, 2364091, the European Patent application public presentation (EP-A) No. 221330, and 408947.

[0004] The fault of a conventionally well-known melamine formaldehyde resin is the inadequate hydrolytic stability combined with discharge of a lot of formaldehyde for un-wanting.

[0005]

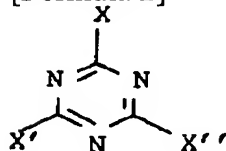
[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem of this invention was offering the melamine formaldehyde condensation product which does not have the above-mentioned fault in the hardened form.

[0006]

[Means for Solving the Problem] according to this invention in this technical problem -- as a principal component -- (A) generally -- alike -- setting -- (a) Melamine 30-99-mol % and (b) General formula I.

[0007]

[Formula 2]



I

[0008] The inside X of [formula, X', and X " are chosen from the group which consists of -NH₂, -NHR, and -NRR'. For X, X', and X", R [not -NH₂ but] and R' is hydroxy simultaneously. - C₂ - a C₄-alkyl, mixture which consists of hydroxy-C₂ - C₄-alkyl-(OKISA-C₂ - C₄-alkyl) n (n=1-5) and 1-70 mol % of amino-mixture of the substitution melamine shown by] chosen from the group which consists of C₂ - a C₁₂-alkyl, or Melamine I 90-99.9-mol % and (B) An unsubstituted phenol, or C₁ - a C₉-alkyl, and hydroxy one -- a shell -- the phenol replaced by the basis chosen from a group -- C₁ replaced by two pieces or three phenolic groups - a C₄-alkane, a II (hydroxy phenol) sulfone, or mixture of these phenols Mixture containing 0.1-10-mol % (as opposed to (A) and (B)), It is obtained according to condensation with formaldehyde or a formaldehyde supply compound, and the mole ratio of melamine pair

formaldehyde is solved by the condensation product which is within the limits of 1:1.15 to 1:4.5 in that case.

[0009] Furthermore, it is also within the limits of this invention to use it in order to manufacture the Plastic solid obtained from this condensation product by fiber and a foam, and the row in the manufacture method of these condensation products and this condensation product.

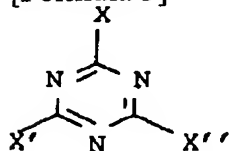
[0010] the melamine resin by this invention -- as a monomer composition unit (A) -- generally -- alike -- setting -- melamine 30 - 99-mol % -- desirable -- 50 - 99-mol % -- especially -- desirable -- 85 - 95-mol % and mixture [of the substitution melamine I or the substitution melamine I] 1 - 70-mol % -- 1 - 50-mol % and mixture 90 which consists of 5 - 15-mol % desirably especially - 99.9-mol % is contained desirably

[0011] as another monomer composition unit (B) -- melamine resin -- the mixture of a phenol or a phenol -- a monomer composition unit (A) and the total number of mols of (B) -- receiving -- 0.1 - ten-mol % -- it contains

[0012] the condensation product by this invention is obtained by the reaction with a component (A) and (B) and formaldehyde, or a formaldehyde supply compound -- having -- that time -- the mole ratio of melamine pair formaldehyde -- 1:1.15 to 1:4.5 -- it is within the limits of 1:1.8 to 1:3.0 desirably

[0013] General formula I. [0014]

[Formula 3]



[0015] It is what comes out and is chosen from the group which X, X', and X'' become from -NH₂, -NHR, and -NRR' as a substitution melamine shown. In this case, for X, X', and X'', R [not -NH₂ but] and R' is hydroxy simultaneously. - C₂ - a C₁₀-alkyl, Hydroxy [-What is chosen from the group which consists of C₂ - a C₁₂-alkyl is mentioned.] - C₂ - C₄-alkyl - (OKISA-C₂ - C₄-alkyl) n and (n=1-5) amino

[0016] Hydroxy - as C₂ - a C₁₀-alkyl group Desirably 2-hydroxyethyl, a 3-hydroxy-n-propyl, A 2-hydroxy isopropyl, 4-hydroxy-n-butyl, a 5-hydroxy-n-pentyl, Hydroxy like 6-hydroxy-n-hexyl, 3-hydroxy-xy-2, and 2-dimethyl propyl - C₂ - a C₆-alkyl, Desirably 2-hydroxyethyl, a 3-hydroxy-n-propyl, Hydroxy like a 2-hydroxy isopropyl and 4-hydroxy-n-butyl - 2-hydroxyethyl and a 2-hydroxy isopropyl are desirably chosen as C₂ - a C₄-alkyl, and profit.

[0017] Hydroxy - as C₂ - -(OKISA-C₂ - C₄-alkyl) n C₄-alkyls what is n=1-4 desirably -- especially -- desirable -- n= -- what is 1 or 2 -- For example, a 5-hydroxy-3-OKISA-pentyl, 5-hydroxy-3-OKISA -2, a 5-dimethyl-pentyl, 5-hydroxy-3-OKISA -1, a 4-dimethyl-pentyl, 5-hydroxy-3-OKISA - 1, 2, 4, a 5-tetramethyl-pentyl, 8-hydroxy - A 3 and 6-dioxa-octyl is chosen.

[0018] as an amino-C₂ - C₁₂-alkyl group -- desirable -- 2-aminoethyl, 3-aminopropyl, 4-amino butyl, a 5-amino pentyl, a 6-amino hexyl, and a 7-amino heptyl row -- an amino-C₂ - C₈-alkyl group like a 8-amino octyl -- especially -- desirable -- 2-aminoethyl and a 6-amino hexyl -- a 6-amino hexyl is mentioned very desirably

[0019] The :2-hydroxyethylamino-1,3,5-triazine whose especially suitable substitution melamine for this invention is the following compound, 2, 4-G (2-hydroxyethylamino)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris -(2-hydroxyethylamino)- 1,3,5-triazine, 2-hydroxyethylamino-1,3,5-triazine like 2-hydroxy isopropylamino-1,3,5-triazine, 2 -(2-hydroxy isopropylamino)- 1,3,5-triazine, 2, 4-G (2-hydroxy isopropylamino)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris -(2-hydroxy isopropylamino)- 2-hydroxy isopropanal PIRURU amino like 1,3,5-triazine -1, 3, 5-triazine, 2 -(5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)- 1,3,5-triazine, 2, 4-G (5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris - It is 2 to a 5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino-1,3,5-triazine row like (5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine. -(6-amino hexylamino-pentylamino)- 1,3,5-triazine, 2, 4-G (6-amino hexylamino)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris -(6-AMINO-

hexylamino)- 6-amino hexylamino-1,3,5-triazine like 1,3,5-triazine, or mixture of these compounds, For example, 2-(5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine 10 mol %, Mixture which consists of 2, 4-G (5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine 50 mol %, and 2, 4, and 6-tris-(5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine 40 mol %.

[0020] the phenol which contains one piece or two hydroxy groups as a phenol B, for example, an unsubstituted phenol, C1 - a C9-alkyl, and hydroxy one -- a shell -- the mixture of the phenol replaced by the basis chosen from the group, C1 replaced by the row by two pieces or three phenolic groups - a C4-alkane, a JI (hydroxyphenyl) sulfone, or these phenols is suitable

[0021] As a desirable phenol, phenol, resorcinol or 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane is desirably mentioned to phenol, 4-methyl-phenol, 4-t-butyl-phenol, 4-n-octyl-phenol, 4-n-nonyl-phenol, BURENTSU catechin, resorcinol, hydroquinone, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 4, and 4'-dihydroxy diphenylsulfone and profit.

[0022] Formaldehyde is the form of the compound which supplies formaldehyde in the case of the reaction of (A) and (B) as solution which has 40 - 50% of the weight of concentration mostly, for example, for example, is used as solid oligomer like a paraformaldehyde, 1 and 3, 5-trioxane or 1, 3 and 5, and 7-tetrapod OKUSOKAN, or formaldehyde of polymer.

[0023] a manufacture of fiber sake -- advantageous -- 1-50 mol % of substitution melamines -- especially -- 5-15-mol % and phenol of the above [row / 7-12 mol %] especially, or 0.1-9.5 mol % of its mixture -- it is used 1-5-mol% of desirably

[0024] a manufacture of a foam sake -- advantageous -- 0.5-20 mol % of mixture of a substitution melamine or a substitution melamine -- especially -- 1-10-mol % and phenol of the above [row / 1.5-5 mol %] especially, or 0.1-5 mol % of its mixture -- it is used 1-3-mol% of desirably

[0025] For manufacture of a fat, the polycondensation of a melamine, a substitution melamine, and the phenol is carried out together with formaldehyde or a formaldehyde supply compound. In this case, all components can also be equally inserted in at the time of a start, and a melamine, a substitution melamine, or a phenol can also be further added later to little ** and the reserve condensate which was made to react one by one and was generated at that time.

[0026] a polycondensation -- usually -- the very thing -- it carries out by the well-known method (see after the European Patent application public presentation (EP-A) No. 355760, Houben-Weyl, the 14th / two volumes, and the 357th page)

[0027] In this case, generally 20-150 degrees C of reaction temperature are desirably chosen within the limits of 40-140 degrees C.

[0028] Reaction pressure is not criticality-like usually. Generally it works within the limits of 100-300KPa desirably 100 to 500 KPa.

[0029] or [that a reaction uses a solvent] -- or it can carry out without a solvent It does not add a solvent, in using formaldehyde solution usually. When using the formaldehyde combined with the solid, water is usually chosen as a solvent, and the amount used is 15 - 25% of the weight of within the limits desirably five to 40% of the weight to the whole quantity of the used monomer usually in that case.

[0030] Furthermore, generally a polycondensation is carried out by seven or more pH within the limits. The pH range of 7.5-10.0 is desirable, and especially the pH range of 8-10 is desirable.

[0031] Furthermore, little addition of the additive of daily use like an alkali-metal sulfite, for example, sodium disulfite, and a sodium sulfite, alkali-metal formate, for example, a sodium formate, an alkali-metal citrate, for example, a sodium citrate, phosphate, a polyphosphate, a urea, a dicyanodiamide, or a cyanamide can be carried out at reaction mixture. As an authentic single compound, as mutual mixture, this additive is massive respectively or can be added to before a polycondensation, between, or the back as solution.

[0032] Other modifiers are an amino alcohol, for example, a diethylamine, an ethanolamine, a diethanolamine, or 2-diethylamino ethanol at an amine row.

[0033] As other additives, a bulking agent, an emulsifier, or a foaming agent is mentioned.

[0034] As a bulking agent, an inorganic fibrous or powdered reinforcing agent or a glass fiber, a metal powder, a metal salt or a silicate, for example, a kaolin, talc, baryte, a quartz or chalk and also a

pigment, and a color can be used, for example. As an emulsifier, the organic compound which has the long-chain alkyl group of non-ion in ordinary use, anion activity, or kaolin activity usually is used. When processing non-hardening resin into form, a pentane can be used as a foaming agent.

[0035] a polycondensation is nonsequential -- or -- continuous -- for example, the inside of an extruder (refer to the European Patent application public presentation No. 35576 (EP-A)) -- the very thing -- it can carry out by the well-known method

[0036] Manufacture of the Plastic solid by hardening of the condensation product by this invention is performed by carrying out little addition of the acid or ammonium chloride usually like a formic acid and a sulfuric acid.

[0037] The charge of foam can make the solution or dispersion liquid which contains the additive of the above daily use by the case able to foam in the condensate which has not been hardened yet, an emulsifier, a foaming agent and a curing agent, and a row, and can be manufactured by hardening form succeedingly. This method is indicated by the Federal Republic of Germany patent application public presentation (DE-A) No. 2915457 specification.

[0038] melamine resin according to this invention usually for manufacture of fiber -- the very thing -- spinning is carried out in the atmosphere which is a well-known method, for example, carried out spinning at the room temperature after addition of a curing agent, and among rotation spinning equipment, and hardened in the atmosphere which had the crude fiber heated succeedingly, or was heated, the water simultaneously used as a solvent at that time is evaporated, and a condensate is hardened This method is indicated in detail by the Federal Republic of Germany patent application public presentation (DE-A) No. 2364091 specification.

[0039] The condensation product by this invention, the form manufactured especially from now on, and fiber are excellent with the improved hydrolytic stability and the formaldehyde discharge which decreased as compared with the advanced technology. The fiber by this invention can be used in the form of other nature or mixture with a synthetic fiber as the very thing. Because of for example, fire prevention nature clothes manufacture, the fiber by this invention can be used in order to manufacture textiles, knitting, and a nonwoven fabric.

[0040]

[Example] the resin molding material by this invention obtained after the condensation reaction of each time -- as a curing agent -- 2 % of the weight (as opposed to a total weight) of 35% of the weight of each formic acid -- adding -- a degree -- 30 degrees C -- a 500-micrometer nozzle -- a hole -- it extruded through the rotation spinning equipment which has a diameter In this way, the obtained crude fiber was succeedingly heated at 230 degrees C for 1.5 hours. The fiber which has the diameter of 5-50 micrometers and a length of 1-200cm arose at that time.

[0041] The viscosity value indicated in the example was measured at shear inclination 20sec-1 and the temperature of 20 degrees C using the cone / monotonous viscometer (Epprecht Instruments+Controls, measurement cone "Type D").

[0042] Formaldehyde discharge was measured according to the method 112-1978 of examining AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists).

[0043] In this case, on the glass porosity filter plate in the airtight container containing 50ml of water, exact ***** (about 1g) of a product has been arranged each time as the sample does not touch water and directly. Then, the specimen container was heated in temperature of 49**1 degree C for 20 hours. Next, it cooled radiationally to the room temperature for about 90 minutes each time, the sample was taken out from the container, and the specimen container of each time was shaken. Then, 10ml of reagent solution containing 1.5g [of ammonium acetates], 0.03ml [of glacial acetic acids], and acetylacetone 0.02ml was added to 1ml of each sample solution, and it heated for 7 minutes at 58 degrees C during the water bath. in this case, a formaldehyde content -- many -- him -- few -- the solution colored he yellow generated, and after cooling (about 30 minutes), the extinction of this solution was measured by 412nm among the spectrophotometer

[0044] Before the start of measurement, the blindness sample (1ml of 10ml + distilled water of reagent solutions) was used, and the zero of a photometer was adjusted.

[0045] In order to measure a formaldehyde content, it has the defined formaldehyde content, the calibration curve was able to be produced using the standard solution which confirmed the extinction according to the above-mentioned method, and the concentration of the formaldehyde in the extinction value given from now on was able to be confirmed.

[0046] In order to investigate hydrolytic stability, about 3g of fiber was heated under 24-hour reflux in 1l. of water each time. Then, fiber was dried until the weight became fixed at 90 degrees C in the oven.

[0047] Example 1 (a) Melamine resin without a phenol (example of comparison)

A 1262.8 g (10.01 mols) melamine, 5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino-1,3,5-triazine 10 mol %, G 456.5g of 80-% of the weight solution of the isomer mixture which consists of (5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine 50 mol % and tris-(5-hydroxy-3-OKISA-pentylamino)-1,3,5-triazine ("HOM") 40 mol % (1.11 mols), dicyanodiamide 86.6g, and 70.0g of sodium disulfite It mixes with paraformaldehyde 553.1g, 2-diethylamino-ethanol 5.0g, and 896.3g of 40% of the weight of formaldehyde solution. It condensed in viscosity 500 Pa-sec at the temperature of 120 degrees C in the extruder (Werner&Pfleiderer, ZHS130) continuously. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 2500 ppm hydrolysis: 60 % of the weight (b) Phenol 50 mol %. Melamine resin melamine 1286.5g (10.20 mols) and 486g (1.18 mols) of 80-% of the weight solution of HOM which it has, a 93.8 g dicyanodiamide, 75.3 g sodium disulfite, and the 56.5 g (0.60 mols) phenol were mixed together with 600.4 g paraformaldehyde and 2-diethylamino-ethanol 5.3g and the 967.2 g 40-% of the weight solution of formaldehyde. Next, reaction mixture was heated under reflux until it had the viscosity of 500 Pa-sec. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 1700 ppm hydrolysis: Example of 30 % of the weight 2 (a) Melamine resin without a phenol (comparison) Melamine 1362.2g (10.81 mols), the 486.0 g (1.18 mols) 80-% of the weight solution of HOM, a 93.8 g dicyanodiamide, and 37.7 g sodium disulfite were mixed with 603.4 g paraformaldehyde and 2-diethylamino ethanol 5.3g and 40% of the weight of the solution of formaldehyde. Subsequently, reaction mixture was heated under reflux until it had the viscosity of 500 Pa-sec. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 2380 ppm hydrolysis: 56 % of the weight (b) Phenol 10 mol %. Melamine resin melamine 1292.8g (10.26 mols) and the 407.4 g (0.99 mols) 80-% of the weight solution of HOM which it has, a 98.0 g dicyanodiamide, 35.8 g sodium disulfite, and the 107.3 g (1.14 mols) phenol were mixed together with 554.5 g paraformaldehyde and 2-diethylamino-ethanol 5.0g and the 956.5 g 40-% of the weight solution of formaldehyde. Next, reaction mixture was heated under reflux until it had the viscosity of 500 Pa-sec. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 1160 ppm hydrolysis: Example of 28 % of the weight 3 (a) Melamine resin without a phenol (comparison)

618g (1.50 mols) of 80-% of the weight solution of melamine 1769g (14.03 mols) and HOM was mixed with paraformaldehyde 557.7g, 2-diethylamino ethanol 6.9g, and 1063g of 40-% of the weight solution of formaldehyde. Next, reaction mixture was heated under reflux until it had the viscosity of 500 Pa-sec. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 675 ppm hydrolysis: 14 % of the weight (b) Phenol 3 mol %. The 626.1 g (1.52 mols) 80-% of the weight solution of melamine resin melamine 1791.7g (14.22 mols) and HOM and the 44.6 g (0.47 mols) phenol which it has were mixed together with 557.9 g paraformaldehyde and 2-diethylamino ethanol 7.0g and the 1093.9 g 40-% of the weight solution of formaldehyde. Next, reaction mixture was heated under reflux until it had the viscosity of 500 Pa-sec. :formaldehyde discharge from which the following value was acquired by measurement of formaldehyde discharge and weight loss in quantity: Weight loss in quantity by 430 ppm hydrolysis: 10 % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The adhesives for amino-plast system wood which consist of mixture [which becomes the Federal Republic of Germany patent No. 2020481 specification from a melamine or a melamine, and a urea], formaldehyde, and 5-20 mol % of phenols are indicated.

[0003] Furthermore, all or the melamine formaldehyde condensation resin partially replaced by substitution melamine like a hydroxyalkyl substitution melamine or a hydroxyalkyl OKISA alkylation melamine has a well-known melamine in the melamine formaldehyde condensation resin from the Federal Republic of Germany patent application public presentation (DE-A) No. 2915457, 2364091, the European Patent application public presentation (EP-A) No. 221330, and 408947.

[0004] The fault of a conventionally well-known melamine formaldehyde resin is the inadequate hydrolytic stability combined with discharge of a lot of formaldehyde for un-wanting.

[Translation done.]